

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002272

International filing date: 15 February 2005 (15.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-041996
Filing date: 18 February 2004 (18.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁 16.02.2005
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 2月18日
Date of Application:

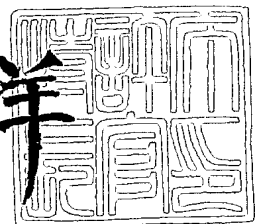
出願番号 特願2004-041996
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2004-041996]

出願人 国立大学法人東京工業大学
Applicant(s):

2005年 3月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



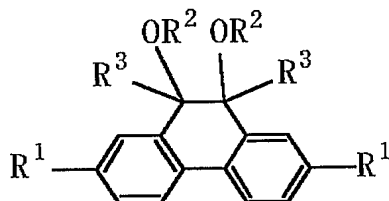
【書類名】 特許願
【整理番号】 U2003P334
【提出日】 平成16年 2月18日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08G 61/12
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市都筑区荏田南四丁目 2 6 番 1 8 号
 【氏名】 山本 隆一
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区藤が丘 2 - 4 1 - 2 1 東京工業大学 藤
 が丘寮 5 0 8 号室
 【氏名】 福元 博基
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都町田市小川 1 7 3 7 - 6 スカイハイツ 1 0 1
 【氏名】 麻生 隆浩
【特許出願人】
 【識別番号】 391012316
 【氏名又は名称】 東京工業大学長
【代理人】
 【識別番号】 100072051
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 杉村 興作
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9709969

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記式で示されるジハロゲン化物。

【化 1】



(式中、 R^1 は、ハロゲンを示し、 R^2 は、アルキル基、又は置換基を有するシリル基を示し、 R^3 は、水素又はアルキル基を示す。)

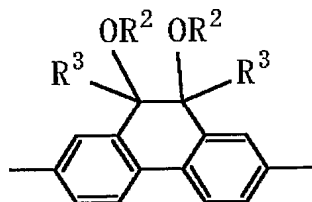
【請求項 2】

置換基を有するシリル基が、 $Si(CH_3)_3$ 、 $Si(n-C_4H_9)_3$ 、 $Si(t-C_4H_9)_3$ 、 $Si(CH_3)_2(C_6H_5)$ 、 $Si(CH_3)_2(n-C_{18}H_{37})$ からなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 記載のジハロゲン化物。

【請求項 3】

下記式で示される構造を主鎖内に有する高分子化合物。

【化 2】

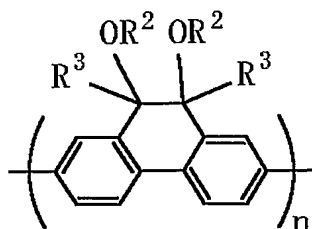


(式中、 R^2 は、アルキル基、アルキル基、又は置換基を有するシリル基を示し、 R^3 は、水素又はアルキル基を示す。)

【請求項 4】

下記式で示される請求項 3 記載の高分子化合物。

【化 3】



(式中、 R^2 は、アルキル基、又は置換基を有するシリル基を示し、 R^3 は、水素又はアルキル基を示す。 n は重合度を表し、5~1000である。)

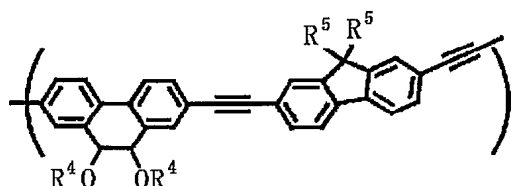
【請求項5】

さらに、請求項3に記載の式で示される構造及びそれ以外の構造からなる共重合体からなる請求項3記載の高分子化合物。

【請求項6】

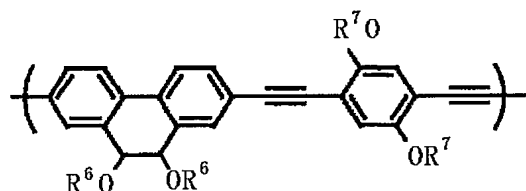
前記共重合体が、下記式、

【化4】



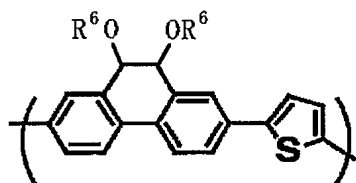
(R^4 及び R^5 は、アルキル基を示す。)

【化5】



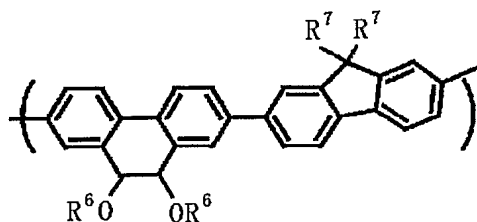
(R^6 は、置換基を有するシリル基。 R^7 はアルキル基を示す。)

【化6】



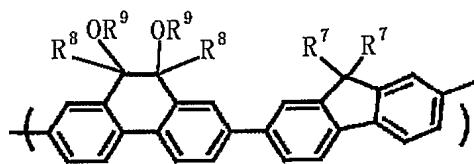
(R^6 は置換基を有するシリル基を示す。)

【化7】



(R^6 は、置換基を有するシリル基。 R^7 はアルキル基を示す。)

【化 8】



(R^7 、 R^8 、 R^9 はいずれもアルキル基を示す。)

からなる群から選択される少なくとも1種である請求項5記載の高分子化合物。

【請求項 7】

請求項3～6のいずれか1項に記載の高分子化合物を、請求項1又は2項に記載のジハロゲン化物を脱ハロゲン化して重合することにより得ることを特徴とする高分子化合物の製造方法。

【請求項 8】

脱ハロゲン化重合が、パラジウム化合物またはニッケル化合物の存在下で行なわれる請求項7記載の高分子化合物の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ジハロゲン化物、高分子化合物及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジハロゲン化物、高分子化合物、及びその製造方法に関し、特に、特定構造を主鎖内に有するジハロゲン化物、高分子化合物、及び当該ジハロゲン化物を出発原料として得る前記高分子化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、芳香族系高分子化合物は耐熱性、電気化学的活性、蛍光を有する材料として注目されており、例えば蛍光材料への応用展開が進められている。例えば、ポリアニリンやポリチオフェン等が、その電気化学的レドックス反応の応用により電池活物質機能があることが期待されている (A.G.MacDiarmid等 PCT Int.Appl. 82-US299) (「ポリマーバッテリー」山本、松永著、共立出版(1990))。

また、ポリパラフェニレン系高分子については高い耐熱性が期待され、(ポリパラフェニレンのベンゼン環の間をエチレン基で結合したポリ(9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル)も合成されてきた (polym. Bull. 30巻, 285頁(1993))。

【非特許文献1】A.G.MacDiarmid等 PCT Int.Appl. 82-US299 (「ポリマーバッテリー」山本、松永著、共立出版(1990))

【非特許文献2】polym. Bull. 30巻, 285頁(1993)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、これまでに開発されてきた上記ポリ(9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル)は、溶媒に不溶であるため、成形性が限られる、等の制約が生じている。そこで、電気化学的に活性で、熱安定性を有し蛍光性を有し、かつ、溶解性の高いポリパラフェニレン系高分子材料の出現が望まれている。

【0004】

そこで、本発明の目的は、可溶化させるための適切な置換基を導入した機能性材料としての用途が期待できる新規なポリ(9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル)と、その製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

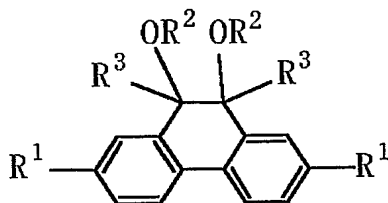
【0005】

かかる目的を達成するために、本発明者らは、ジハロゲン化物及び当該ジハロゲン化物の脱ハロゲン化について鋭意研究した結果、本発明の高分子化合物及びその製造方法を見出すに至った。

【0006】

すなわち、本発明のジハロゲン化物は、下記式で示されることを特徴とする。

【化1】



(式中、 R^1 は、ハロゲンを示し、 R^2 は、アルキル基、又は置換基を有するシリル基を示し、 R^3 は、水素又はアルキル基を示す。)

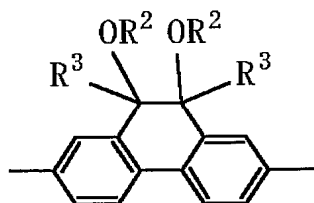
【0007】

また、本発明のジハロゲン化物の好ましい実施態様において、置換基を有するシリル基が、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Si}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37})$ からなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする。

【0008】

また、本発明の高分子化合物は、下記式で示される構造を主鎖内に有することを特徴とする。

【化2】

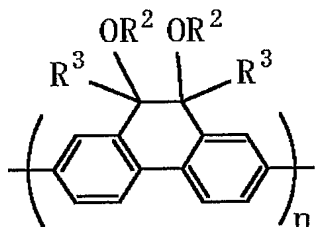


(式中、 R^2 は、アルキル基、又は置換基を有するシリル基を示し、 R^3 は、水素又はアルキル基を示す。)

【0009】

本発明の高分子化合物の好ましい実施態様において、下記式で示されることを特徴とする。

【化3】



(式中、 R^2 は、アルキル基、又は置換基を有するシリル基を示し、 R^3 は、水素又はアルキル基を示す。 n は重合度を表し、5~1000である。)

【0010】

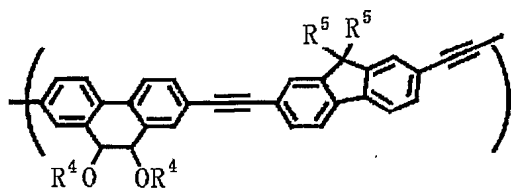
また、本発明の高分子化合物の好ましい実施態様において、さらに、請求項3に記載の式で示される構造及びそれ以外の構造からなる共重合体からなることを特徴とする。

【0011】

また、本発明の高分子化合物の好ましい実施態様において、前記共重合体が、下記式、

【0012】

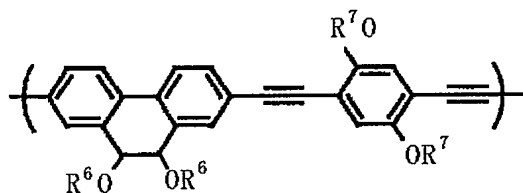
【化 4】



(R^4 及び R^5 は、アルキル基を示す。)

【0013】

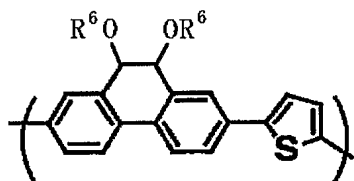
【化 5】



(R^6 は、置換基を有するシリル基。 R^7 はアルキル基を示す。)

【0014】

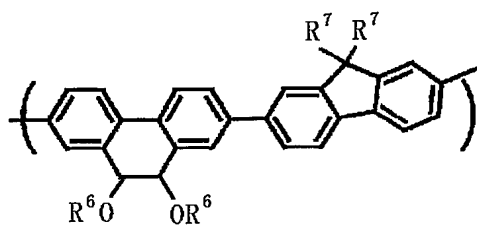
【化 6】



(R^6 は置換基を有するシリル基を示す。)

【0015】

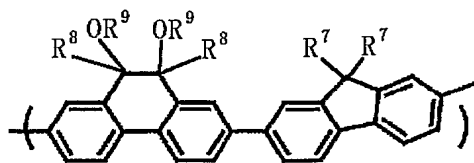
【化 7】



(R^6 は、置換基を有するシリル基。 R^7 はアルキル基を示す。)

【0016】

【化8】



(R^7 、 R^8 、 R^9 はいずれもアルキル基を示す。)
 からなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする。

【0017】

本発明の高分子化合物の製造方法は、前記本発明の高分子化合物を、前記ジハロゲン化合物を脱ハロゲン化して重合することにより得ることを特徴とする。

【0018】

本発明の高分子化合物の製造方法の好ましい実施態様において、脱ハロゲン化重合が、パラジウムまたはニッケル化合物の存在下で行なわれることを特徴とする。

【発明の効果】

【0019】

本発明のジハロゲン化合物によれば、有用な共役高分子化合物を、電気化学的、工学的機能材料として提供し得るという有利な効果を奏する。

【0020】

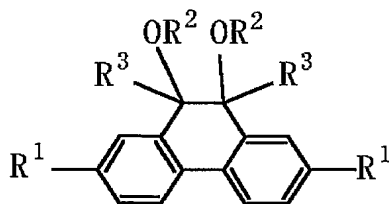
本発明の高分子化合物及び高分子化合物の製造方法によれば、可溶性のために成形性を有し、熱安定性、蛍光性、電気化学的活性を有する新たなポリフェニレン系ポリマーを簡便に提供することができるという有利な効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

すなわち、本発明のジハロゲン化合物は、下記式で示される。

【化9】



【0022】

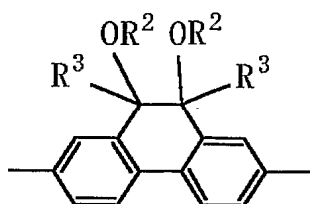
式中、 R^1 は、Cl、Br、I等から選択されるハロゲンを示し、合成の容易さと高い反応性という観点から、好ましくは、Brである。 R^1 として選択されるハロゲンは、左右で異なるものを用いても良いが、合成の容易さという観点から、同一であることが好ましい。 R^2 は、アルキル基、又は置換基を有するシリル基を示す。得られるポリマーの溶解性の向上という観点から、 R^2 、 R^3 は好ましくは、ある程度の分子鎖長さをもつものが望ましいが、これに制限されるものではない。

【0023】

また、本発明の高分子化合物は、下記式で示される構造を主鎖内に有する。

【0024】

【化10】



式中、 R^2 は、アルキル基、または置換基を有するシリル基(以下、置換シリル基ともいう)を示し、 R^3 は、水素、又はアルキル基を示す。すなわち、本発明の高分子化合物は、【化10】に示される構造を主鎖内に有するものであれば、その構造は特に制限されることなく、【化10】の構成繰返し単位のほか、耐熱性、蛍光性、電気化学的活性を阻害しない範囲内で、他の構成単位(例えば、ピリジン、フェナンスレン、チオフェンなどから誘導されるもの)を有するものであってもよいが、特に、式【化10】で示される構造からなる高分子化合物であることが好ましい。この場合、【化10】の構成繰返し単位が同一のホモポリマーであってもよく、【化10】の構成繰返し単位の異なる組合せのコポリマーであってもよいが、合成の容易さや特性上、ホモポリマーであることが好ましい。

【0025】

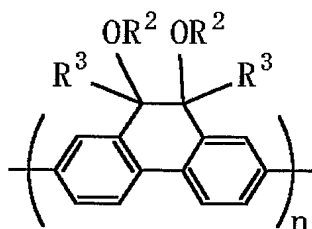
本発明の高分子化合物の分子量は、用途により特に限定されないが、重量平均分子量で、1000以上が好ましく、さらには3000~100000であることが好ましい。このような分子量を持つことで、成型しやすくなり、また成形品の強度が向上するという利点を有する。

【0026】

本発明の高分子化合物は、また、下記式で示される。

【0027】

【化11】



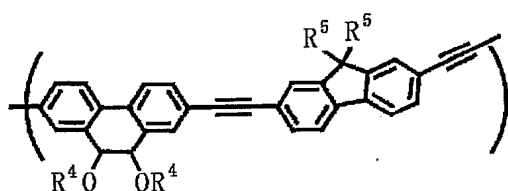
式中、 R^2 は、アルキル基、又は置換シリル基を示し、 R^3 は、水素、又はアルキル基を示す。 n は重合度を表し、5~1000である。

【0028】

また、本発明の高分子化合物の好ましい実施態様において、さらに、請求項3に記載の式で示される構造及びそれ以外の構造からなる共重合体からなる。このような共重合体は、特に限定されるものではないが、例えば、
下記式、

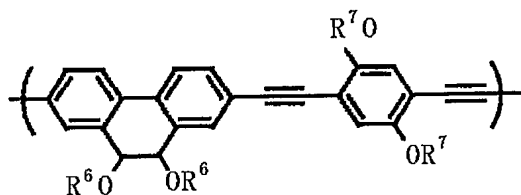
【0029】

【化12】



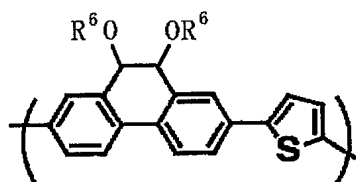
【0030】

【化13】



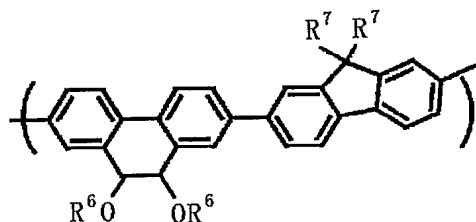
【0031】

【化14】



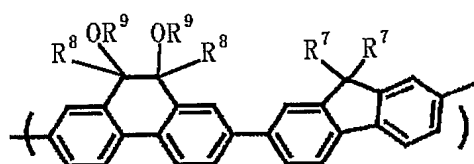
【0032】

【化15】



【0033】

【化16】



からなる群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。

【0034】

次に、本発明の高分子化合物の製造方法について説明する。本発明の高分子化合物の製造方法は、前記本発明の高分子化合物を、前記ジハロゲン化物を脱ハロゲン化して重合することにより得ることができる。好ましい実施態様において、反応性が高いという観点から、脱ハロゲン化重合が、パラジウムまたはニッケル化合物の存在下で行なわれる。

【0035】

本発明のホモポリマーに用いる金属または金属化合物としては、多様なものが挙げられる。まず、金属としては、還元性金属または有機ハロゲン化物のC-Cカップリング反応を起こす金属が望ましく、例えば、Li、Na、K等の1族金属、Mg、Ca等の2族金属、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu等の遷移金属、Zn等の12族金属、Al、Ga等の13族金属、Sn等の14族金属が挙げられる。これらの金属は、必要に応じて、他の金属または金属化合物からなる触媒を用いてもよい（Mgを用いる類似の重合において、ニッケル化合物を触媒とする例が雑誌「高分子」第46巻、68頁（1997年）中の式（1）に記載されている）。また、金属化合物としては、特に制限はないが、還元性金属化合物または有機ハロゲン化物のC-Cカップリング反応を起こさせるものが望ましく、例えばゼロ価ニッケル化合物、ゼロ価パラジウム化合物などが挙げられる。これらのゼロ価金属化合物を用いる場合、こうしたゼロ価金属化合物そのものを用いてもよいし、また2価ニッケル化合物、2価パラジウム化合物等を加え反応系中において亜鉛Znやヒドラジン等の還元剤を用いて発生させてもよい。ゼロ価ニッケル化合物を用いてC-C結合生成を伴う単独重合の形式としては、特願平6-42428号に記載の重合形成を挙げることができる。また、パラジウム触媒を用いるカップリング反応ではアセチレン類



と有機ハロゲン化物 $R^{15}X$ のカップリング反応や有機スズ又はホウ素化合物（例えば、 $R^{12}SnR^{13}_3$ ）や $R^{14}Sn-B(OR^{15})_3$ と $R^{11}X$ とのカップリング反応を用いることができる。

【0036】

このようななかでも、高い反応性という観点から、パラジウム又はニッケル化合物が好ましい。ホモポリマーを得る場合には、ゼロ価ニッケル錯体（例えば、ビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル： $Ni(cod)_2$ ）の使用が好ましい。

【0037】

また、このような反応は、ジメチルホルムアミド（DMF）等の有機溶媒などを用いて、20～120℃程度の温度で行えばよい。

【0038】

このようにして得られる高分子化合物は、元素分析、赤外吸収スペクトル（IR）等によって同定することができる。また、分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法によって求めたものである。

【0039】

本発明の高分子化合物は、可溶性であり、耐熱性、電気化学的活性、蛍光性をもつ高分子材料としての用途が期待される。

【0040】

また、本発明の高分子化合物は、色の変化を伴う電気化学的還元反応を示すことから、エレクトロクロミック材料として使用することができる。また、酸化還元機能を利用した電池用活物質として使用することもできる。これらの具体的な適用方法や形態については、公知のものに準じる。

【実施例】

【0041】

ここで、本発明の一実施例を説明するが、本発明は、下記の実施例に限定して解釈されるものではない。また、本発明の要旨を逸脱することなく、適宜変更することが可能であることは言うまでもない。

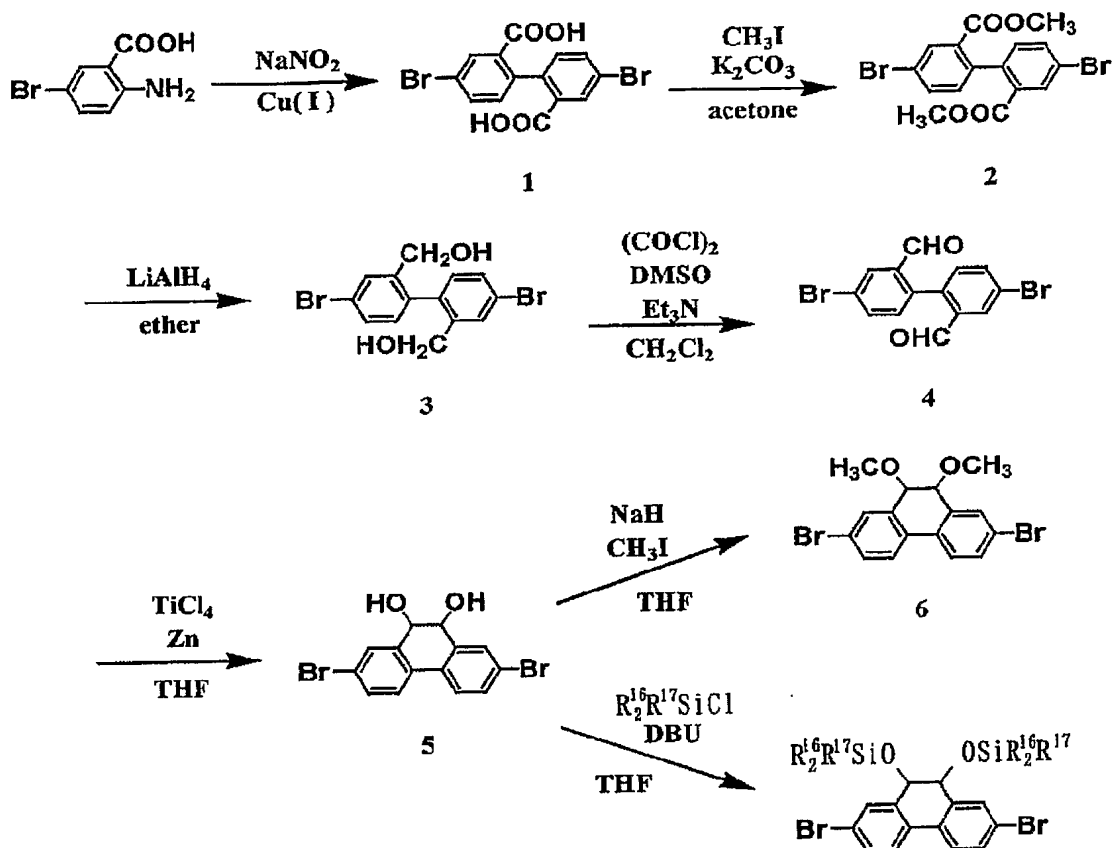
【0042】

実施例1（ジハロゲン化物の合成）

本発明のジハロゲン化物の反応スキームを以下に示す。

【0043】

【化17】



- 7: $\text{SiR}_2^{16}\text{R}^{17}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
 8: $\text{SiR}_2^{16}\text{R}^{17}=\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$
 9: $\text{SiR}_2^{16}\text{R}^{17}=\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
 10: $\text{SiR}_2^{16}\text{R}^{17}=\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$
 11: $\text{SiR}_2^{16}\text{R}^{17}=\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$

【0044】

(A) 4,4'-Dibromo-2,2'-dicarboxy-1,1'-biphenyl(1)の合成

2-Amino-5-bromobenzoic acid(5.47 g, 25.3 mmol)に H_2O (20 mL)とhydrochloric acid(9 mL)を加え0℃に冷却、さらにsodium nitrite(2.10 g, 30.4 mmol)を加え1時間撹拌した。その後、copper(II) sulfate pentahydrate(12.6 g, 50.5 mmol)を H_2O (45 mL)に溶かし、30% ammonia solution(22 mL)を加えた溶液にhydroxyammonium chloride(3.76 g, 55.7 mmol)の6N-sodium hydroxide(9 mL)溶液を0℃で加え、撹拌した。その溶液に、diazo化した溶液をcopper溶液の液面より下から30分かけ滴下した。さらに室温に戻し2時間撹拌、1時間加熱した。

塩酸で溶液を酸性にした後、吸引濾過、乾燥した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=1:1)で精製することで4,4'-Dibromo-2,2'-dicarboxy-1,1'-biphenyl(4.5 g, 11.3 mmol, 90%)を黄色粉末として得た。得られた粉末を、クロロホルムにより再結晶化させることで白色盤状結晶を得た。

(物性値)

^1H NMR (CD_3OD , 400 MHz)

δ (ppm) = 8.10 (d, J = 1.95 Hz, 2H, H_a)
7.69 (dd, J = 1.95, 8.30 Hz, 2H, H_b)
7.10 (d, J = 8.30 Hz, 2H, H_c)

IR(KBr) 3099, 1708, 1585, 1417, 1298, 1281, 1248, 1096, 1003, 826 (cm^{-1})
ref) J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 6227.

上記物性値中、 H_a 、 H_b 、 H_c は、ベンゼン環に結合している水素に帰属される。(以下の実施例の項において同様。)

(B) 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(methoxycarbonyl)-1,1'-biphenyl(2)の合成

窒素雰囲気下、4,4'-Dibromo-2,2'-dicarboxy-1,1'-biphenyl(0.18 g, 0.46 mmol)にpotassium carbonate(0.84 g, 6.00 mmol), acetone(25 mL), iodomethane(170 μL , 2.73 mmol)を加え2時間還流した。

クロロホルムで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:クロロホルム=1:1)で精製することで黄色粉末である4,4'-Dibromo-2,2'-bis(methoxycarbonyl)-1,1'-biphenyl(0.18 g, 0.42 mmol, 91%)を得た。得られた粉末を、クロロホルム-ヘキサン混合溶媒により再結晶化させることで白色盤状結晶を得た。

(物性値)

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz)

δ (ppm) = 8.16 (d, J = 1.95 Hz, 2H, H_a)
7.66 (dd, J = 1.95, 8.30 Hz, 2H, H_b)
7.04 (d, J = 8.30 Hz, 2H, H_c)
3.66 (s, 6H, $-\text{CH}_3$)

IR(KBr) 1730, 1716, 1434, 1294, 1278, 1244, 1148, 1095, 971, 832 (cm^{-1})

(C) 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(hydroxymethyl)-1,1'-biphenyl(3)の合成

窒素雰囲気下、4,4'-Dibromo-2,2'-bis(methoxycarbonyl)-1,1'-biphenyl(3.24 g, 7.56 mmol)をdry ether(42 mL)に溶解させ、0 $^{\circ}\text{C}$ で攪拌した。さらにlithium aluminium hydride(0.64 g, 16.9 mmol)を加え、6時間攪拌した。

酢酸エチルで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=1:1)で精製することで白色粉末である4,4'-Dibromo-2,2'-bis(hydroxymethyl)-1,1'-biphenyl(2.60 g, 6.98 mmol, 92%)を得た。得られた粉末を、クロロホルム-ヘキサン混合溶媒により再結晶化させることで白色針状結晶を得た。

(物性値)

^1H NMR (DMSO , 400 MHz)

δ (ppm) = 7.69 (d, J = 1.71 Hz, 2H, H_a)
7.47 (dd, J = 2.20, 8.05 Hz, 2H, H_b)
7.02 (d, J = 8.05 Hz, 2H, H_c)
5.23 (t, J = 5.37 Hz, 2H, $-\text{OH}$)
4.15, 4.05 (dd, J = 5.61, 14.1 Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$)

IR(KBr) 3454, 3320, 1656, 1611, 1567, 1542, 1222, 1161, 957, 822 (cm^{-1})

(D) 4,4'-Dibromo-biphenyl-2,2'-dicarbaldehyde(4)の合成

窒素雰囲気下、 -78°C でdry CH_2Cl_2 (30 mL)にoxalyl dichloride(1.11 mL, 12.9 mmol), dimethyl sulfide(2.00 mL, 28.2 mmol)を加え1時間攪拌した。その後、4,4'-Dibromo-2,2'-bis(methoxycarbonyl)-1,1'-biphenyl(2.10 g, 5.64 mmol), triethylamine(7.86 mL, 56.4 mmol)を加え2時間攪拌した。

酢酸エチルで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:クロロホルム=2:1)で精製することで黄色粉末である4,4'-Dibromo-biphenyl-2,2'-dicarbaldehyde(1.87 g, 5.08 mmol, 90%)を得た。得られた粉末を、クロロホルム-ヘキサン混合溶媒により再結晶化させることで白色盤状結晶を得た。

(物性値)

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz)

δ (ppm) = 9.77 (s, 2H, -CHO)

8.17 (d, J = 2.44 Hz, 2H, H_a)

7.80 (dd, J = 2.44, 8.30 Hz, 2H, H_b)

7.21 (d, J = 8.30 Hz, 2H, H_c)

IR(KBr) 1693, 1682, 1583, 1457, 1389, 1179, 1086, 877, 833, 677 (cm^{-1})

(E) 2,7-Dibromo-trans-9,10-dihydrophenanthrene-9,10-diol(5)の合成

窒素雰囲気下、 -78°C で4,4'-Dibromo-biphenyl-2,2'-dicarbaldehyde(2.70 g, 7.33 mmol)をdry THF(60 mL)に溶解させた溶液に、titanium(IV) chloride(1.21 mL, 11.0 mmol)を滴下し、30分後、zinc(1.44 g, 22.0 mmol)を加え 0°C に戻して3時間攪拌した。

酢酸エチルで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=3:1)で精製することで白色粉末である2,7-Dibromo-trans-9,10-dihydrophenanthrene-9,10-diol(2.17 g, 5.86 mmol, 80%)を得た。得られた粉末を、クロロホルム-ヘキサン混合溶媒により再結晶化させることで白色針状結晶を得た。

(物性値)

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz)

δ (ppm) = 7.76 (d, J = 8.29 Hz, 2H, H_c)

7.71 (dd, J = 2.20, 8.29 Hz, 2H, H_b)

7.55 (d, J = 2.20 Hz, 2H, H_a)

5.88 (s, 2H, -benzylH)

4.47 (s, 2H, -OH)

IR(KBr) 3349, 1459, 1416, 1193, 1141, 1084, 1027, 805, 633, 446 (cm^{-1})

モノマーの同定を、元素分析、IR(KBr法)、 ^1H NMRにより行った。得られたジハロゲン化物の物性値を以下に示す。

	C	H	Br	O
cal	45.44	2.72	43.19	8.65
found	45.32	2.83	42.96	8.91

【0045】

<モノマーの同定>

[化17]中の化合物6

(F) 2,7-Dibromo-9,10-dihydro-9,10-dimethoxyphenanthrene(6)の合成

窒素雰囲気下、2,7-Dibromo-9,10-dihydrophenanthrene-9,10-diol(1.54 g, 4.15 mmol)をdry THF(20 mL)に溶解させた溶液に、sodium hydride(0.40 g, 16.7 mmol), iodomethane(1.5 mL, 23.8 mmol)を加え、室温で3時間攪拌した。

酢酸エチルで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:クロロホルム=3:1)で精製することで白色粉末である2,7-Dibromo-9,10-dihydro-9,10-dimethoxyphenanthrene(1.49 g, 3.74 mmol, 90%)を得た。得られた粉末を、クロロホルム-ヘキサン混合溶媒により再結晶化させることで白色盤状結晶を得た。

融点(mp) 150.5-151.5 °C

¹H NMR (CDCl₃, 400MHz)

δ (ppm) = 7.61 (d, J = 8.05 Hz, 2H, H_c)
 7.55 (d, J = 1.95 Hz, 2H, H_a)
 7.53 (dd, J = 1.95, 8.29 Hz, 2H, H_b)
 4.32 (s, 2H, -benzylH)
 3.43 (s, 6H, -CH₃)

IR(KBr) 2933, 2894, 2823, 1469, 1207, 1179, 1097, 1005, 881, 819 (cm⁻¹)

元素分析

	C	H	Br	O
calculate	48.27	3.54	40.14	8.04
found	48.08	3.63	40.20	8.19

【0046】

上記化合物6のNMRスペクトルを図1に示す。

【0047】

[化17]中の化合物7

(G)2,7-Dibromo-9,10-dihydro-9,10-bis(trimethylsilyloxy)phenanthrene(7)の合成
 窒素雰囲気下、2,7-Dibromo-9,10-dihydrophenanthrene-9,10-diol(1.43 g, 3.86 mmol)をdry THF(5 mL)に溶解させた溶液に、chlorotrimethylsilane(1.5 mL, 11.8 mmol), triethylamine(5 mL, 35.9 mmol)を加え、還流下5時間攪拌した。

酢酸エチルで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:クロロホルム=1:1)で精製することで白色粉末である2,7-Dibromo-9,10-dihydro-9,10-bis(trimethylsilyloxy)phenanthrene(1.60 g, 3.11 mmol, 81%)を得た。得られた粉末を、クロロホルム-ヘキサン混合溶媒により再結晶化させることで白色盤状結晶を得た。

(物性値)

mp 144.0-145.0 °C

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz)

δ (ppm) = 7.67 (d, J = 0.49 Hz, 2H, H_c)
 7.53-7.30 (dd, J = 0.73 Hz, 4H, H_b, H_a)
 4.66 (s, 2H, -benzylH)
 0.28 (s, 18H, -CH₃)

IR(KBr) 1253, 1190, 1158, 1096, 924, 908, 883, 867, 838, 808 (cm⁻¹)

	C	H	Br
cal	46.70	5.09	31.07
found	46.48	4.75	31.65

【0048】

上記化合物7のNMRスペクトルを図2に示す。

【0049】

[化17]中の化合物8

(H) 2,7-Dibromo-trans-9,10-dihydro-9,10-bis(tributylsilanyloxy)phenanthrene(8)の合成

窒素雰囲気下、2,7-Dibromo-trans-9,10-dihydrophenanthrene-9,10-diol(1.88 g, 5.08 mmol)をdry THF(30 mL)に溶解させた溶液に、chlorotributylsilane(3.0 mL, 11.2 mmol), 1,8-diazabicyclo[5.4.0.]-7-undecene(1.9 mL, 12.7 mmol)を加え、室温で5時間攪拌した。

酢酸エチルで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:クロロホルム=1:4)で精製することで白色オイルである2,7-Dibromo-trans-9,10-dihydro-9,10-bis(tributylsilanyloxy)phenanthrene(3.7 g, 4.83 mmol, 95%)を得た。

(物性値)

オイル

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz)

δ (ppm) = 7.54 (d, J = 8.05 Hz, 2H, H_c)
 7.49 (dd, J = 2.20, 7.09 Hz, 2H, H_b)
 7.46 (d, J = 2.30 Hz, 2H, H_a)
 4.56 (s, 2H, -benzylH)
 1.30-1.18 (m, 24H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)
 0.85 (t, J = 6.83, 7.32 Hz, 18H, $-\text{CH}_3$)
 0.60-0.56 (b, 12H, $-\text{SiCH}_2-$)

IR(KBr) 2956, 2923, 2871, 1464, 1195, 1082, 1005, 906, 886, 812 (cm^{-1})

	C	H	Br
cal	59.51	8.15	20.84
found	59.80	7.96	19.64

【0050】

上記化合物8のNMRスペクトルを図3に示す。

【0051】

[化17]中の化合物9

(I) 2,7-Dibromo-trans-9,10-dihydro-9,10-bis(tert-butyldimethylsilanyloxy)phenanthrene(9)の合成

窒素雰囲気下、2,7-Dibromo-trans-9,10-dihydrophenanthrene-9,10-diol(0.94 g, 2.54 mmol)をdry THF(15 mL)に溶解させた溶液に、tert-butyldimethylsilane(1.91 g, 12.7 mmol), 1,8-diazabicyclo[5.4.0.]-7-undecene(2.3 mL, 15.4 mmol)を加え、室温で14時間攪拌した。

酢酸エチルで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:クロロホルム=1:1)で精製することで白色粉末である2,7-Dibromo-trans-9,10-dihydro-9,10-bis(tert-butyldimethylsilanyloxy)phenanthrene(1.35 g, 2.26 mmol, 89%)を得た。得られた粉末を、クロロホルム-ヘキサン混合溶媒により再結晶化させることで白色盤状結晶を得た。

(物性値)

mp 162.0-163.0 $^{\circ}\text{C}$

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz)

δ (ppm) = 7.57-7.46 (m, 6H, H_a , H_b , H_c ,)
 4.57 (s, 2H, -benzyl-H)

0.85 (s, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 0.14, -0.06 (s, 12H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$)

IR(KBr) 2953, 2928, 1471, 1257, 1083, 910, 845, 837, 814, 775 (cm^{-1})

	C	H	Br
cal	52.17	6.40	26.70
	52.21	6.37	27.00

【0052】

上記化合物9のNMRスペクトルを図4に示す。

【0053】

[化17]中の化合物10

(J)2,7-Dibromo-trans-9,10-dihydro-9,10-bis(dimethylphenylsilyloxy)phenanthrene(10)の合成

窒素雰囲気下、2,7-Dibromo-trans-9,10-dihydrophenanthrene-9,10-diol(0.70 g, 1.89 mmol)をdry THF(10 mL)に溶解させた溶液に、chlorodimethylphenylsilane(1 mL, 5.96 mmol), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene(1.7 mL, 11.4 mmol)を加え、室温で3時間攪拌した。

酢酸エチルで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:クロロホルム=5:1)で精製することで白色固体である2,7-Dibromo-trans-9,10-dihydro-9,10-bis(dimethylphenylsilyloxy)phenanthrene(0.79 g, 1.24 mmol, 65%)を得た。

(物性値)

mp 103.0-104.0 °C

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz)

δ (ppm) = 7.52-7.34 (m, 16H, H_a , H_b , H_c , -Ph)
 4.61 (s, 2H, -benzylH)
 0.35, 0.32 (s, 12H, $-\text{CH}_3$)

IR(KBr) 1254, 1117, 1053, 912, 866, 845, 826, 786, 736, 698 (cm^{-1})

【0054】

上記化合物10のNMRスペクトルを図5に示す。

【0055】

[化17]中の化合物11

(K)2,7-Dibromo-trans-9,10-dihydro-9,10-bis(dimethyloctadecylsilyloxy)phenanthrene(11)の合成

窒素雰囲気下、2,7-Dibromo-trans-9,10-dihydrophenanthrene-9,10-diol(1.19 g, 3.22 mmol)をdry THF(20 mL)に溶解させた溶液に、chlorodimethyloctadecylsilane(4.47 g, 12.9 mmol), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene(2.4 mL, 16.0 mmol)を加え、5時間還流した。

酢酸エチルで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:クロロホルム=5:1)で精製することで白色固体である2,7-Dibromo-trans-9,10-dihydro-9,10-bis(dimethyloctadecylsilyloxy)phenanthrene(1.81 g, 1.83 mmol, 57%)を得た。

(物性値)

mp 51.5-52.5 °C

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz)

δ (ppm) = 7.60, 7.47 (s, 6H, H_a, H_b, H_c)
 4.57 (s, 2H, -benzylH)
 1.24 (br, 64H, -CH₂-)
 0.86 (t, 6H, -CH₃)
 0.69 (t, 4H, -SiCH₂-)
 0.18, 0.15 (s, 12H, -Si(CH₃)₃)

IR(KBr) 2955, 2917, 2850, 1471, 1253, 1192, 1158, 1098, 856, 809 (cm⁻¹)

	C	H	Br
cal	65.43	9.56	16.12
found	65.44	9.38	16.28

【0056】

上記化合物 11 のNMRスペクトルを図6に示す。

【0057】

実施例 2

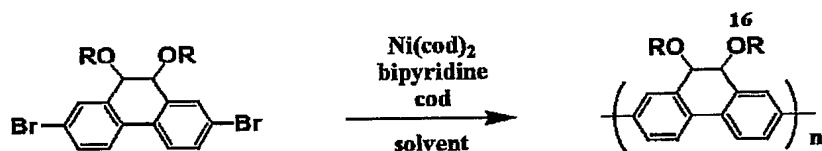
次いで、上記のように得られたジハロゲン化物を出発原料として、ポリマーの合成を試みた。すなわち、置換基を有する9,10-ジヒドロフェナントレンのジハロゲン化物を原料として、重縮合により本発明の高分子化合物の合成を試みた。

【0058】

簡略化した合成手順を以下に示す。

【0059】

【化18】



(A) ホモポリマー重合

一例として18-SiBu₃の重合を示す。

窒素雰囲気下、bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0) (0.60 g, 2.18 mmol) に dry DMF (15.0 mL), bipyridine (0.34 g, 2.18 mmol), 1,5-cyclooctadiene (267 μ L, 2.18 mmol) を加え、さらに 2,7-Dibromo-trans-9,10-dihydro-9,10-bis(tributylsilanyloxy)phenanthrene (0.75 g, 0.98 mmol) の dry DMF (5 mL) 溶液を加え 60 $^{\circ}$ C で 4 日間攪拌した。

臭化水素酸で quench した後、メタノール、EDTA-4Na aq で 2 度再沈殿を行い、乾燥することで青色固体である高分子 (0.58 g, 0.96 mmol, 96%) を得た。

【0060】

得られたポリマーの性質を下記表 1 に示す。

【0061】

【表 1】

run	R	溶媒	時間 day	収率 %	ポリマー	数平均分子量 (M_n^a)	分散度 (M_w/M_n^a)
1	CH ₃	DMF	2d	98	17	1,100 ^b	1.2 ^b
2	SiBu ₃	DMF	4d	96	18	9,800	2.0
3	Si(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	Toluene / DMF 7 : 3	4d	95	19	3,500 ^b	1.1 ^b
4	Si(CH ₃) ₂ Ph	DMF	4d	50	20	1,300 ^b	1.2 ^b
5	Si(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₁₇ CH ₃	Toluene / DMF 7 : 3	4d	4d	21	69,000	3.0

得られたポリマーの性質については以下の通りである。まず溶解性については、表1のrun2, 5及び[化20]中の式22(段落番号[0070])については、クロロホルム、THF、トルエンに可溶であり、run1, 3及び4については、クロロホルムに僅かに可溶である。

蛍光データについては、run2については、クロロホルム溶液中で λ_{EX} (励起波長)=379nm、 λ_{EM} (発光波長)=414nm、フィルムでは、 λ_{EX} (励起波長)=391nm、 λ_{EM} (発光波長)=431nmに発光を示した。

Run 5 は、クロロホルム溶液中で λ_{EX} (励起波長)=398nm、 λ_{EM} (発光波長)=427nm、フィルムでは、 λ_{EX} (励起波長)=398nm、 λ_{EM} (発光波長)=430nmに発光を示した。

[化20]の式22は、クロロホルム溶液中で λ_{EX} (励起波長)=385nm、 λ_{EM} (発光波長)=418nm、フィルムでは、 λ_{EX} (励起波長)=382nm、 λ_{EM} (発光波長)=432nmに発光を示した。

CVについては、run2は酸化波を1.33Vに示した。run5は酸化波を1.34Vに示した。run6は酸化波を1.16Vに示した。CVとは、サイクリックボルタンメトリー(CV)におけるポリマーフィルムの酸化波を示す。また、電圧1.33V等の値は、 Ag^+/Ag に対する値である。

耐熱性については、5%重量減少温度(Td)を、run2は390℃、run5は360℃、[化20]の式22の化合物は400℃を示し、熱的安定性が高いことが分かった。

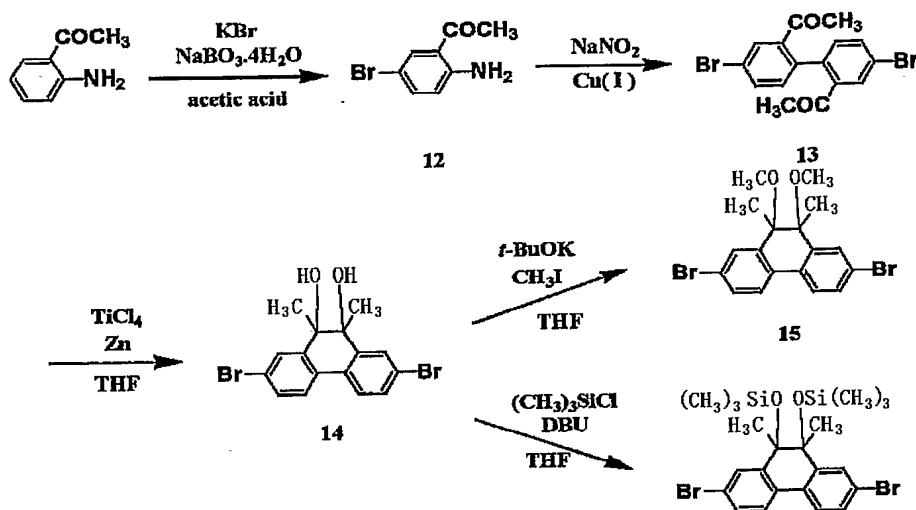
【0062】

実施例3

次に、別の態様における本発明のジハロゲン化物の反応スキームを以下に示す。

【0063】

【化19】



【0064】

(L) 2-Amino-5-bromoacetophenone(12)の合成

窒素雰囲気下、2-Aminoacetophenone(20.0 g, 148 mmol), potassium bromide(21.2 g, 178 mmol)にAcOH(60 mL)を加え0℃に冷却した後、sodium peroxoborate tetrahydrate(27.3 g, 178 mmol)を加え、2日間攪拌した。

クロロホルムで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:クロロホルム=1:1)で精製することで黄色粉末である2-Amino-5-bromoacetophenone(27.4 g, 128 mmol, 86%)を得た。得られた粉末を、クロロホルム-ヘキサン混合溶媒により再結晶化させることで黄色針状結晶を得た。

(物性値)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz)

δ (ppm) = 7.80 (d, $J = 2.44$ Hz, 1H, H_a)
 7.32 (dd, $J = 1.95, 8.79$ Hz, 1H, H_b)
 6.56 (d, $J = 8.79$ Hz, 1H, H_c)
 6.29 (s, 2H, $-\text{NH}_2$)
 2.56 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$)

IR(KBr) 3314, 1469, 1394, 1186, 1089, 1036, 1004, 847, 816, 518 (cm^{-1})

(M) 1-(2'-Acetyl-4,4'-dibromo-biphenyl-2-yl)ethanone(13)の合成

2-Amino-5-bromoacetophenone(17.4 g, 81.0 mmol)に H_2O (28 mL)とhydrochloric acid(24 mL)を加え0℃に冷却、さらにsodium nitrite(6.71 g, 97.2 mmol)を加え1時間攪拌した。その後、copper(II) sulfate pentahydrate(40.5 g, 162 mmol)を H_2O (140 mL)に溶かし、30% ammonia solution(70 mL)を加えた溶液にhydroxyammonium chloride(12.0 g, 178 mmol)の6N-sodium hydroxide(30 mL)溶液を0℃で加え、攪拌した。その溶液に、diazo化した溶液をcopper溶液の液面より下から30分かけ滴下した。さらに室温に戻し2時間攪拌した。その後、1時間加熱した。

塩酸で溶液を酸性にした後、クロロホルムで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(シリカ、ヘキサン:クロロホルム=1:1)で精製することにより、1-(2'-Acetyl-4,4'-dibromo-biphenyl-2-yl)ethanone(16.0 g, 40.4 mmol, 99%)を黄色粉末として得た。得られた粉末を、クロロホルム-ヘキサン混合溶媒により再結晶化させることで白色盤状結晶を得た。

(物性値)

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz)

δ (ppm) = 7.86 (d, J = 2.44 Hz, 2H, H_a)
 7.62 (dd, J = 1.95, 8.00 Hz, 2H, H_b)
 7.01 (d, J = 8.00 Hz, 2H, H_c)
 2.33 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$)

(N) 2,7-Dibromo-trans-9,10-dimethylphenanthrene-9,10-diol (14) の合成

窒素雰囲気下、 -78°C で 1-(2'-Acetyl-4,4'-dibromo-biphenyl-2-yl)ethanone (10.7 g, 27.0 mmol) を dry THF (150 mL) に溶解させた溶液に、titanium(IV) chloride (4.44 mL, 40.5 mmol) を滴下し、30分後、zinc (5.29 g, 80.9 mmol) を加え、 0°C に戻して3時間攪拌した。

酢酸エチルで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=3:1)で精製することで黄色固体である 2,7-Dibromo-trans-9,10-dimethylphenanthrene-9,10-diol (9.57 g, 24.0 mmol, 89%) を得た。

(物性値)

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz)

δ (ppm) = 7.85 (d, J = 1.95 Hz, 2H, H_a)
 7.51 (d, J = 8.30 Hz, 2H, H_c)
 7.46 (dd, J = 1.95, 8.30 Hz, 2H, H_b)
 2.50 (s, 2H, $-\text{OH}$)
 1.30 (s, 6H, $-\text{CH}_3$)

IR(KBr) 3447, 1463, 1365, 1178, 1096, 1056, 950, 930, 809, 685 (cm^{-1})

モノマーの同定を、元素分析、IR (KBr 法)、 ^1H NMR により行った。得られたジハロゲン化物の物性値を以下に示す。

【0065】

[化19]中の化合物15

(O) 2,7-Dibromo-trans-9,10-dimethoxy-9,10-dimethylphenanthrene (15) の合成

窒素雰囲気下、2,7-Dibromo-trans-9,10-dimethylphenanthrene-9,10-diol (2.71 g, 6.81 mmol) を dry THF (20 mL) に溶解させた溶液に、potassium tert-butoxide (3.28 g, 29.2 mmol) を加え、室温で3時間攪拌した。その後、iodomethane (6.00 mL, 96.4 mmol) を加え還流下4日間攪拌した。

クロロホルム、チオ硫酸ナトリウムで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:クロロホルム=3:1)で精製することで白色粉末である 2,7-Dibromo-trans-9,10-dimethoxy-9,10-dimethylphenanthrene (0.50 g, 1.17 mmol, 17%) を得た。得られた粉末を、クロロホルム-ヘキサン混合溶媒により再結晶化させることで白色盤状結晶を得た。

(物性値)

mp $202.5\text{--}203.0^\circ\text{C}$

^1H NMR (DMSO-d_6 , 400 MHz)

δ (ppm) = 7.77 (d, J = 8.30 Hz, 2H, H_c)
 7.66 (d, J = 2.20 Hz, 2H, H_a)
 7.57 (dd, J = 1.95, 8.29 Hz, 2H, H_b)
 3.29 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$)
 1.54 (s, 6H, $-\text{CH}_3$)

IR(KBr) 1476, 1461, 1250, 1206, 1118, 1078, 1037, 1004, 810, 795 (cm^{-1})

	C	H	Br	O
cal	50.73	4.26	37.50	7.51
found	50.45	4.13	37.18	7.52

【0066】

上記化合物15のNMRスペクトルを図7に示す。

【0067】

[化19]中の化合物16

(P)2,7-Dibromo-trans-9,10-dimethyl-9,10-bis(trimethylsilyloxy)phenanthrene(15)の合成

窒素雰囲気下、2,7-Dibromo-trans-9,10-dimethylphenanthrene-9,10-diol(3.50 g, 8.79 mmol)をdry THF(30 mL)に溶解させた溶液に、chlorotrimethylsilane(4.46 mL, 35.1 mmol), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene(10 mL, 71.7 mmol)を加え、還流下7時間攪拌した。

酢酸エチルで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:クロロホルム=3:1)で精製することで白色粉末である2,7-Dibromo-trans-9,10-dimethyl-9,10-bis(trimethylsilyloxy)phenanthrene(3.93 g, 7.24 mmol, 82%)を得た。得られた粉末を、クロロホルム-ヘキサン混合溶媒により再結晶化させることで白色盤状結晶を得た。

(物性値)

mp 140.0-141.0 °C

¹H NMR (CDCl₃, 400MHz)

δ (ppm) = 7.65 (d, J = 1.71 Hz, 2H, H_a)

7.40-7.46 (m, 4H, H_b, H_c)

1.34 (s, 6H, -CH₃)

0.33 (s, 18H, -(CH₃)₃)

IR(KBr) 1264, 1252, 1219, 1155, 1114, 1070, 1019, 888, 861, 839 (cm⁻¹)

【0068】

上記化合物16のNMRスペクトルを図8に示す。

【0069】

実施例4

次いで、上記のように得られたジハロゲン化物を出発原料として、ポリマーの合成を試みた。ずなわち、置換基を有する9,10-ジヒドロフェナントレンのジハロゲン化物を原料として、重縮合により本発明の高分子化合物の合成を試みた。

【0070】

簡略化した合成手順を以下に示す。

【化 20】



(操作)

窒素雰囲気下、bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0) (0.51 g, 1.84 mmol) に dry DMF (15.0 mL), bipyridine (0.30 g, 1.92 mmol), 1,5-cyclooctadiene (226 μ L, 1.84 mmol), 2,7-Dibromo-trans-9,10-dimethyl-9,10-bis(trimethylsilyloxy)phenanthrene (0.50 g, 0.92 mmol) を加え 60 $^{\circ}$ C で 4 日間攪拌した。

臭化水素酸で quench した後、メタノール、EDTA-4Na aq で再沈殿、乾燥することで黄色粉末である高分子 (0.33 g, 0.86 mmol, 94%) を得た。

(B) Sonogashira 反応による共重合

一例として 27-CH₃-FL-Acetylene の重合を示す。

窒素雰囲気下、2,7-Dibromo-trans-9,10-dihydro-9,10-dimethoxyphenanthrene (0.39 g, 0.98 mmol) に dry THF (25 mL), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (56.6 mg, 49.0 μ mol), copper(I) iodide (10.0 mg, 52.5 μ mol), triethylamine (10 mL, 71.7 mmol), 2,7-Diethynyl-9,9-dioctylfluorene (0.43 g, 0.98 mmol) の順に加え 60 $^{\circ}$ C で 4 日間攪拌した。

メタノール、EDTA-4Na aq で再沈殿、乾燥することで黄色粉末である高分子 (0.65 g, 0.96 mmol, 98%) を得た。

(C) Suzuki 反応による共重合

一例として 31-CH₃-CH₃-FL の重合を示す。

窒素雰囲気下、tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (58.0 mg, 0.05 mmol) に窒素でバブリングした toluene (20 mL) を加え、さらに 9,9-dioctylfluorene-2,7-bis(trimethyleneborate) (0.56 g, 1.00 mmol), 2,7-Dibromo-trans-9,10-dimethoxy-9,10-dimethylphenanthrene (0.43 g, 1.00 mmol), バブリングした 2M-potassium carbonate (5.0 mL), methanol (5.0 mL) を加え 80 $^{\circ}$ C で 4 日間攪拌した。

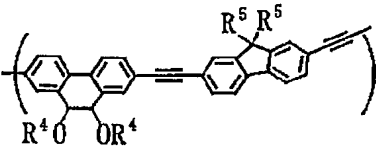
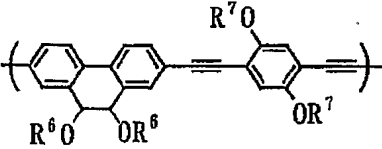
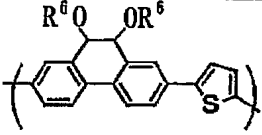
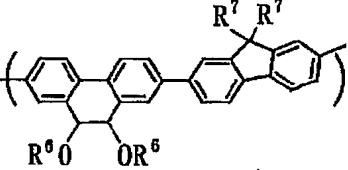
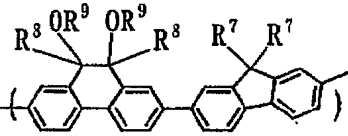
メタノール、EDTA-4Na aq で 2 度再沈殿し、乾燥することで緑色粉末である高分子 (0.65 g, 1.00 mmol, 99%) を得た。

【0071】

得られたポリマーの性質を下記表 2 に示す。

【0072】

【表 2】

	時間 h	収率 %	ポリマー	数平均分子量 (M_n^a)	分散度 (M_w/M_n^a)
	4d	98	27	7000	3.0
	4d	98	28	8500 2300	2.4 1.1
	4d	96	29	3100	1.3
	4d	97	30	6600	2.2
	4d	98	31	21000	2.4

^a Determined by GPC (eluent: CHCl₃)

【0073】

実施例 5

次いで、実施例2及び4で得られた本発明の高分子化合物について紫外吸収スペクトル、及び発光スペクトルを測定した。その結果を表3及び表4に示す。

表3は、ホモポリマーの光学的性質を示す。

【0074】

【表 3】

(ホモポリマーの光学的性質)

run	ポリマー	吸光度		蛍光		量子収率 Φ(%)
		$\lambda_{\max} / \text{nm}$		$\lambda_{\max} (\text{EM}) / \text{nm}$ ($\lambda_{\max} (\text{EX}) / \text{nm}$)		
		$\text{CHCl}_3 \text{ soln.}$	film	$\text{CHCl}_3 \text{ soln.}$	film	
1	17-CH3	351		410 (361)		89
2	18-SiBu ₃	378	392,415	414, 438 (379)	431, 456, 486 (391)	100
3	19-Si(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	382	384	415 (373)	434, 457, 486 (370)	82
4	20-Si(CH ₃) ₂ Ph	367		412, 434 (367)		86
5	21-Si(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₁₇ CH ₃	410	393, 411	427, 454 (398)	430, 456 (398)	62
6	22-Si(CH ₃) ₃ -CH ₃	382	392	418, 440 (385)	432, 454 (382)	100

表 4 は、コポリマーの光学的性質を示す。

【0075】

【表 4】

(コポリマーの光学的性質)

run	ポリマー	吸光度		蛍光		量子収率 Φ(%)
		$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$		$\lambda_{\text{max}} (\text{EM}) / \text{nm}$ ($\lambda_{\text{max}} (\text{EX}) / \text{nm}$)		
		$\text{CHCl}_3 \text{ soln.}$	film	$\text{CHCl}_3 \text{ soln.}$	film	
1	27-CH ₃ -FL-Acetyl	390, 408	397, 421	423, 447 (410)	480, 508 (436)	82
2	28-SiBu ₃ -Ph-Acetyl	333, 386	333, 387	441 (333, 397)	517 (398)	53
3	29-SiBu ₃ -Thiophene	405	404	464, 485 (412)	480, 505 (399)	89
4	30-SiBu ₃ -FL	377	382	416, 439 (378)	428, 453 (378)	89
5	31-CH ₃ -CH ₃ -FL	387	382	418, 443 (389)	428, 453 (371)	84

【0076】

これらの結果、紫外可視吸収スペクトルから光の吸収位置が分かり、可視部の吸収についての着色材、紫外光吸収材に利用できることが分かる。また、発光スペクトル(蛍光スペクトル)で発光が見られることから、蛍光塗料等に用いることができることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0077】

本発明によれば、溶解性を有し、電気化学的に活性で、蛍光を有し、耐熱性等を有する機能材料などを提供することができ、光学及び電気化学分野において幅広く貢献し得る。

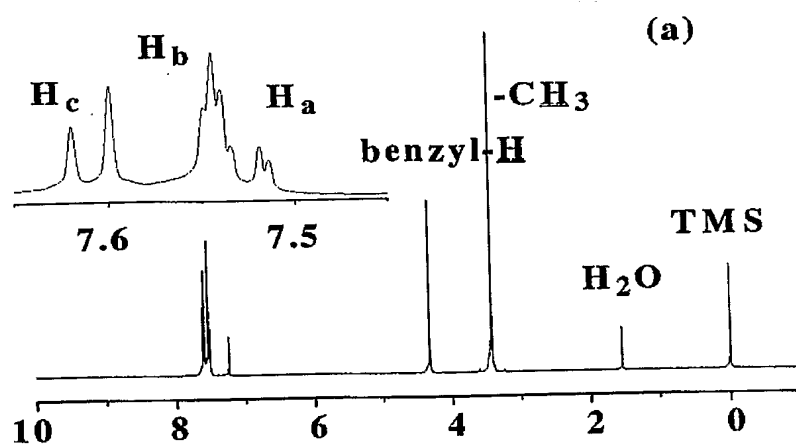
【図面の簡単な説明】

【0078】

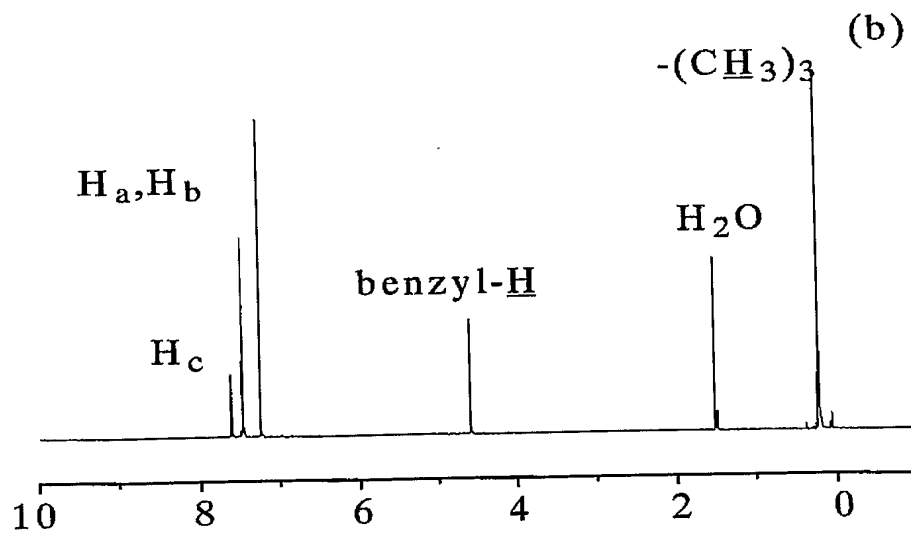
- 【図1】 図1は、[化25]中の化合物6のNMRスペクトルを示す。
- 【図2】 図2は、[化17]中の化合物7のNMRスペクトルを示す。
- 【図3】 図3は、[化17]中の化合物8のNMRスペクトルを示す。
- 【図4】 図4は、[化17]中の化合物9のNMRスペクトルを示す。
- 【図5】 図5は、[化17]中の化合物10のNMRスペクトルを示す。
- 【図6】 図6は、[化17]中の化合物11のNMRスペクトルを示す。
- 【図7】 図7は、[化19]中の化合物15のNMRスペクトルを示す。
- 【図8】 図8は、[化19]中の化合物16のNMRスペクトルを示す。

【書類名】 図面

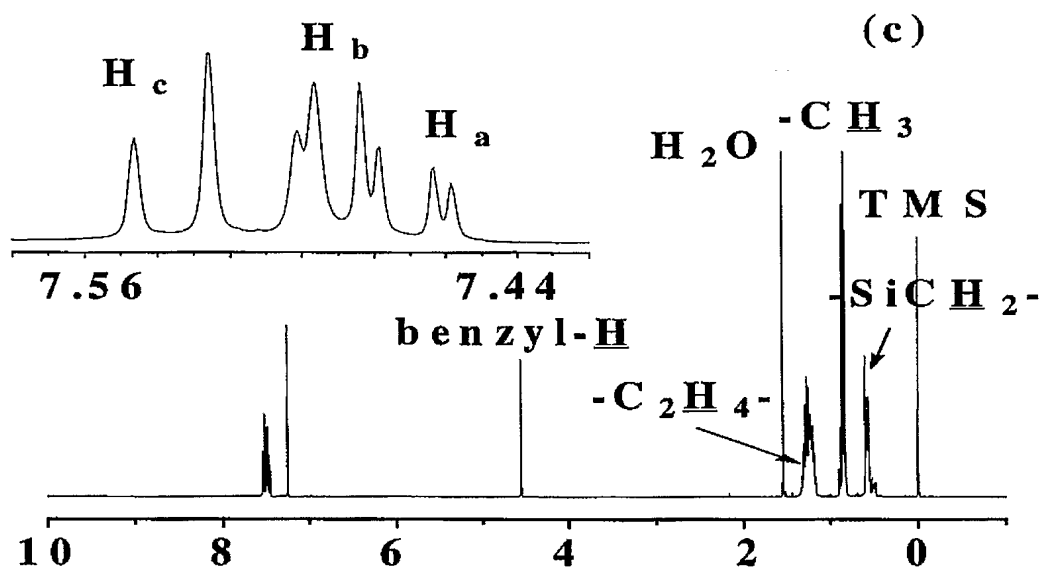
【図 1】



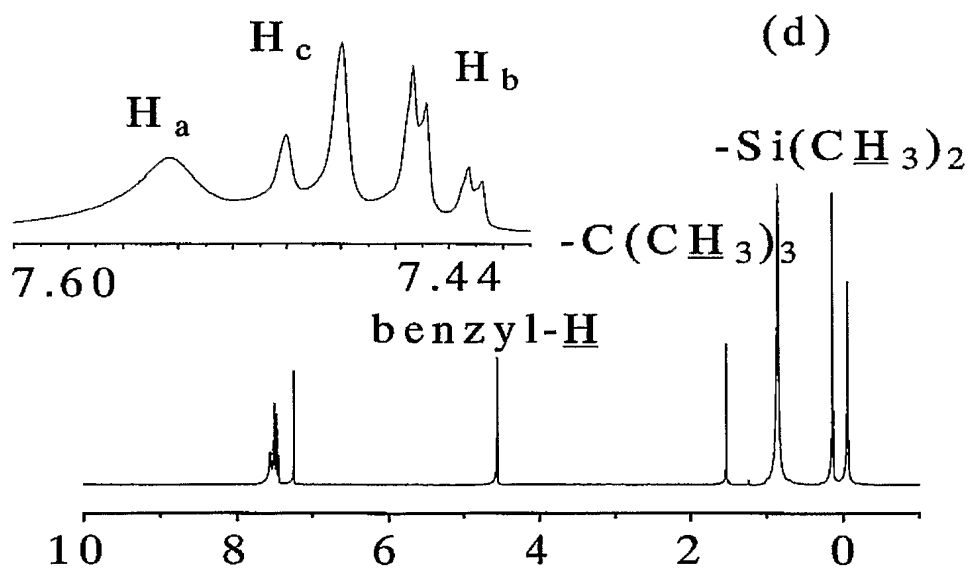
【図 2】



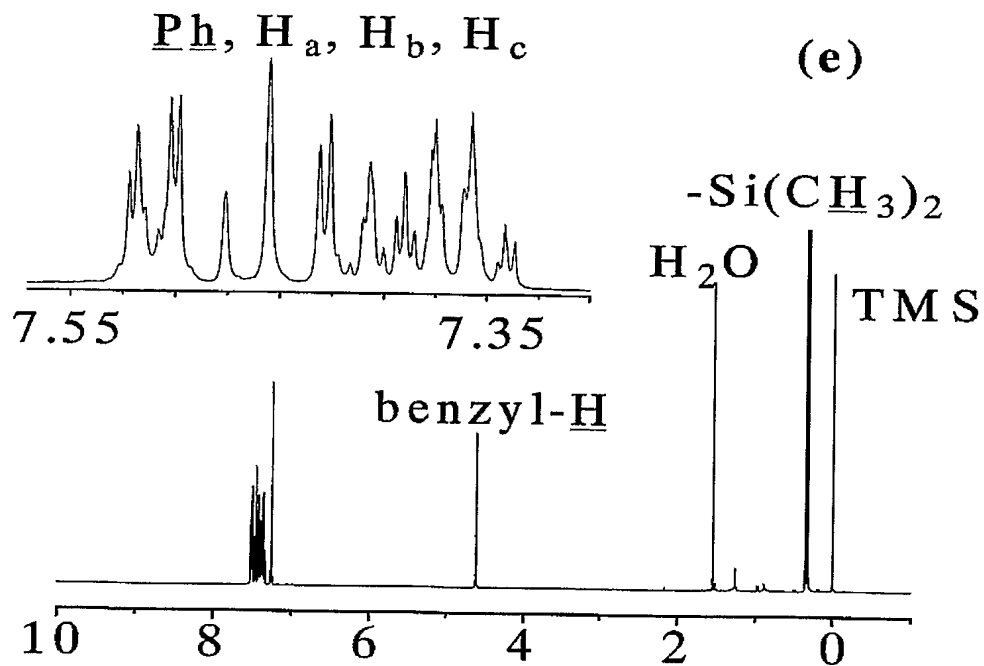
【図 3】



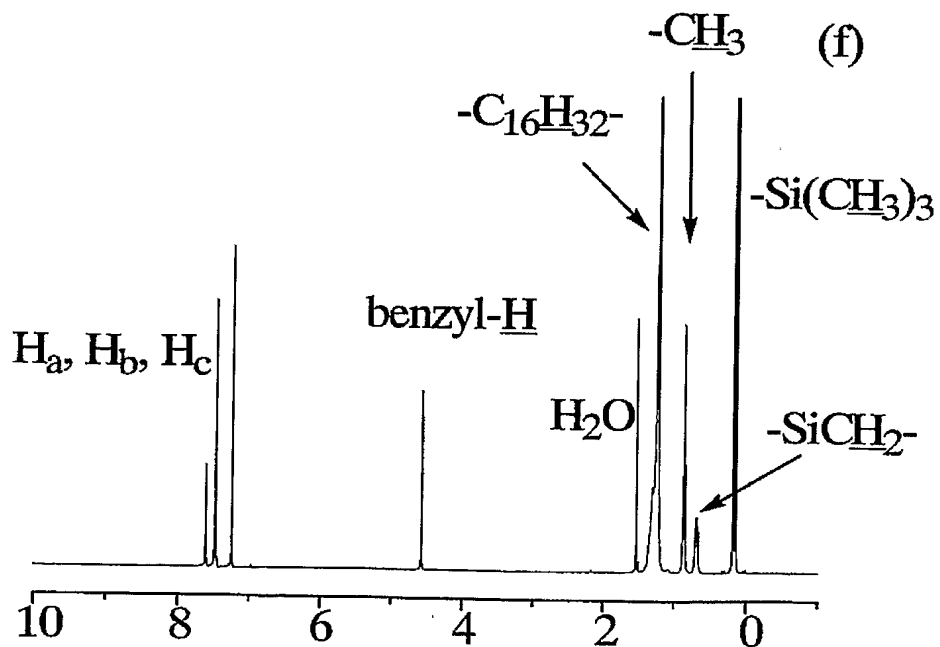
【図 4】



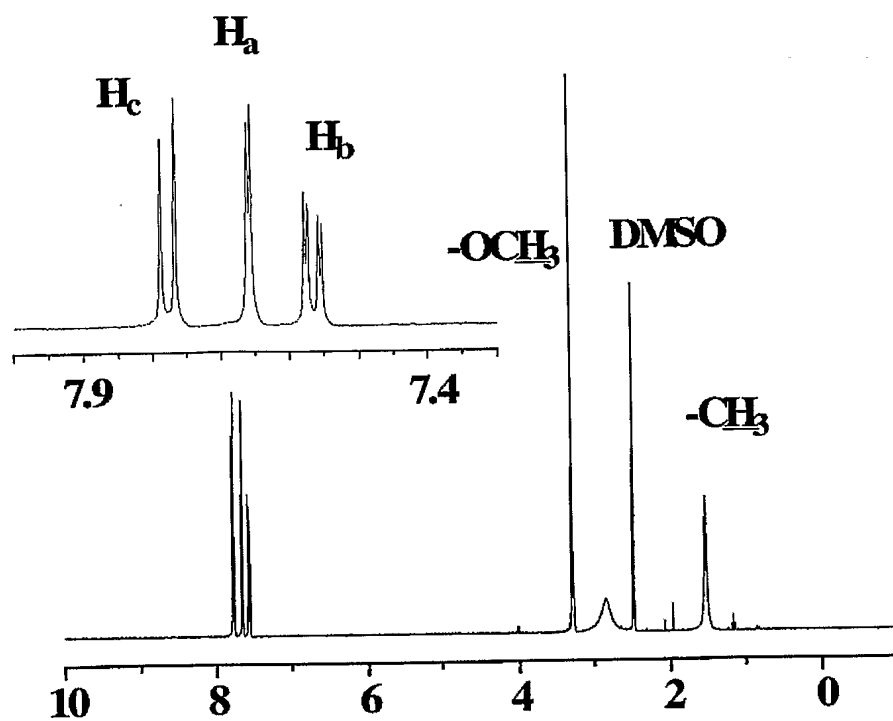
【図 5】



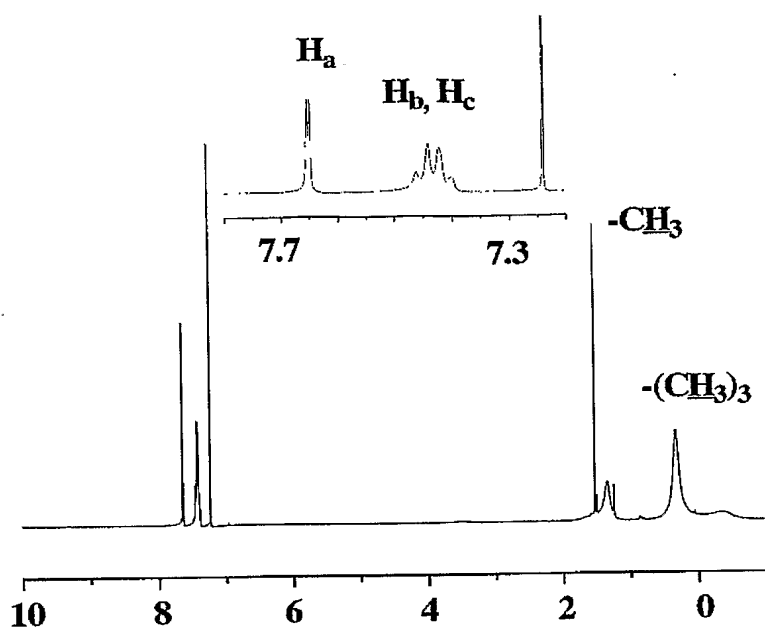
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】要約書

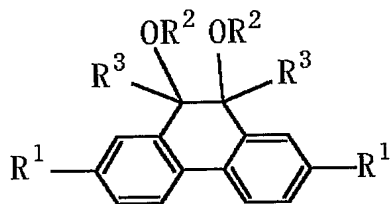
【要約】

【課題】本発明の目的は、可溶性、耐熱性、電気化学的活性と蛍光性を有する機能材料としての用途が期待できる新規な π 共役高分子化合物と、その製造方法を提供することにある。

【解決手段】

下記式で示されるジハロゲン化物。

【化 1】



(式中、R¹は、ハロゲンを示し、R²は、アルキル基、又は置換基を有するシリル基を示し、R³は、水素又はアルキル基を示す。)

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2004- 41996
【承継人】
 【識別番号】 304021417
 【氏名又は名称】 国立大学法人東京工業大学
 【代表者】 東京工業大学長 相澤益男
【その他】 1 5 文科会第 1 9 9 9 号に基づく承継

職権訂正履歴（職権訂正）

特許出願の番号	特願 2004-041996
受付番号	50400854071
書類名	出願人名義変更届（一般承継）
担当官	小野木 義雄 1616
作成日	平成16年 6月 9日

<訂正内容1>

訂正ドキュメント

書誌

訂正原因

職権による訂正

訂正メモ

【書類名】に誤りがあった為。

訂正前内容

【書類名】 出願人名義変更届

訂正後内容

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 4 1 9 9 6
受付番号	5 0 4 0 0 8 5 4 0 7 1
書類名	出願人名義変更届（一般承継）
担当官	小野木 義雄 1 6 1 6
作成日	平成 1 6 年 6 月 1 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 16 年 5 月 21 日

特願 2004-041996

出願人履歴情報

識別番号 [391012316]

1. 変更年月日	1991年 1月22日
[変更理由]	新規登録
住所	東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
氏名	東京工業大学長

特願 2004-041996

出願人履歴情報

識別番号

[304021417]

1. 変更年月日

2004年 4月 9日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都目黒区大岡山2丁目12番1号

氏 名

国立大学法人東京工業大学